

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 23 mai 2001 (23.05.01)	
Demande internationale no PCT/EP00/08948	Référence du dossier du déposant ou du mandataire WO 4233 PCT
Date du dépôt international (jour/mois/année) 11 septembre 2000 (11.09.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 16 septembre 1999 (16.09.99)
Déposant GOELFF, Pierre etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

19 mars 2001 (19.03.01)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé Claudio Borton no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	--

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire WO 4233 PCT	POUR SUITE voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après A DONNER	
Demande internationale n° PCT/EP 00/ 08948	Date du dépôt international (jour/mois/année) 11/09/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 16/09/1999
Déposant GLAVERBEL		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que **certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche** (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a **absence d'unité de l'invention** (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le **titre**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'**abrégé**,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des **dessins** à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

P 00/08948

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B32B17/10 C09K21/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B32B C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 19422 A (GLAVERBEL ;GOELFF PIERRE (BE); ALAUI NAIMA (BE); MICHEL BRUNO (BE) 22 avril 1999 (1999-04-22) cité dans la demande le document en entier ---	1
A	US 4 503 004 A (MIRABELLA PETER D) 5 mars 1985 (1985-03-05) ---	
A	EP 0 056 267 A (SCHMITTMANN HANS BERND ;WIERSMA CHARLES M (US); WIERSMA JACK G (US) 21 juillet 1982 (1982-07-21) ---	
A	US 4 246 169 A (NORRIS ROBERT D ET AL) 20 janvier 1981 (1981-01-20) ---	
A	US 3 917 546 A (VOGL OTTO F) 4 novembre 1975 (1975-11-04) -----	

☐

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Belleghem, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/08948

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9919422	A	22-04-1999	AU	9424998 A	03-05-1999
			EP	1027405 A	16-08-2000

US 4503004	A	05-03-1985	NONE		

EP 0056267	A	21-07-1982	DE	3100626 A	26-08-1982
			AT	23550 T	15-11-1986
			AU	8001482 A	02-08-1982
			BR	8105946 A	08-09-1982
			CA	1201841 A	11-03-1986
			DD	202173 A	31-08-1983
			WO	8202395 A	22-07-1982
			JP	58500027 T	06-01-1983
			US	4438028 A	20-03-1984

US 4246169	A	20-01-1981	CA	1117966 A	09-02-1982
			DE	2965488 D	07-07-1983
			EP	0005053 A	31-10-1979
			ES	479736 A	16-01-1980
			ES	482847 A	01-04-1980
			JP	55000770 A	07-01-1980
			JP	56103217 A	18-08-1981

US 3917546	A	04-11-1975	US	3932318 A	13-01-1976
			US	3775371 A	27-11-1973

TRAITE D'COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL PCT

(article 36 et règle 70 du PCT) **T15**

REC'D 03 OCT 2001

WIPO PCT



Référence du dossier du déposant ou du mandataire 4233 AEROFIRE	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/EP00/08948	Date du dépôt international (jour/mois/année) 11/09/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 16/09/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B32B17/10		
Déposant GLAVERBEL et al.		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 19/03/2001	Date d'achèvement du présent rapport 01.10.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Lindner, T N° de téléphone +49 89 2399 8976 

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/EP00/08948

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-13 version initiale

Revendications, N°:

1-13 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/EP00/08948

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-13
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-13
	Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-13
	Non : Revendications

- 2. Citations et explications**
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Concernant le point I

Base de l'opinion

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1: WO 99 19422 A (GLAVERBEL ;GOELFF PIERRE (BE); ALAOUI NAIMA (BE); MICHEL BRUNO (BE) 22 avril 1999 (1999-04-22) cité dans la demande

D2: US-A-4 503 004 (MIRABELLA PETER D) 5 mars 1985 (1985-03-05)

D3: EP-A-0 056 267 (SCHMITTMANN HANS BERND ;WIERSMA CHARLES M (US); WIERSMA JACK G (US) 21 juillet 1982 (1982-07-21)

D4: US-A-4 246 169 (NORRIS ROBERT D ET AL) 20 janvier 1981 (1981-01-20)

D5: US-A-3 917 546 (VOGL OTTO F) 4 novembre 1975 (1975-11-04)

Concernant le point V

Déclaration motivée selon la règle 66.2(a)(ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

- 2.1 L'invention représente une variante avantageuse de l'enseignement du D1 en ce qui concerne des additifs épaississants.

L'addition d'un certain taux de silice pyrogénée améliore les propriétés rhéologiques des compositions intumescents connues de D1 et n'était ni divulguée ni suggérée par ce document de l'état de la technique.

- 2.2 D'autres documents du rapport de recherche internationale ne concernent pas de composition intumescents pour des vitrages, qui résisteraient à des températures de l'ordre de 500° C et plus.

D3 divulgue un mélange d'ammonium (poly)phosphate et de borax, qui peut contenir de la silice pyrogénée comme aide de dispersion (p.10, ll.12-17).

Ce mélange est utilisé pour retarder l'inflammation d'un polymère organique du type polyuréthane.

D4 enseigne un ester d'un acide de phosphore comme additif anti-feu pour un matériau en plastique.

Le polymère divulgué par D5 résiste du feu et de hautes températures (col.7, ll.10-17).

Le polymère peut être utilisé tel quel est ou on peut ajouter d'additifs inertes ou renforçant, y conclu de la silice pyrogénée (col.6, ll.47-56).

D2 n'est pas relié au champs technique de la demande. Ce document concerne des compositions pyrotechniques qui comprennent de la silice.

Concernant le point VIII**Observations relatives à la demande internationale**

- 3.1 La liste de solvants pour ajuster l'indice de réfraction, qui figure dans la revendication 9 comprend d'éthylène glycol.
Ce composé n'est pas compris dans la liste du paragraphe aux pages 6 et 7.
- 3.2 Selon la revendication 12, le rapport atomique Al/Mg soit compris entre 0,1 et 1.
A la page 7, lignes 20 à 23, un rapport entre 0.05 et 0,4 est indiqué (article 6 PCT).

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

6

Applicant's or agent's file reference 4233 AEROFIRE	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08948	International filing date (day/month/year) 11 September 2000 (11.09.00)	Priority date (day/month/year) 16 September 1999 (16.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B32B 17/10		
Applicant GLAVERBEL		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 19 March 2001 (19.03.01)	Date of completion of this report 01 October 2001 (01.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No. _____	Authorized officer Telephone No. _____

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-13, as originally filed.
pages _____, filed with the demand.
pages _____, filed with the letter of _____.
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-13, as originally filed.
Nos. _____, as amended under Article 19.
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand.
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents:

D1: WO A 99 19422 [GLAVERBEL; GOELFF PIERRE (BE); ALAUI NAIMA (BE); MICHEL BRUNO (BE)], 22 April 1999 (1999-04-22) cited in the application.

D2: US A 4 503 004 (MIRABELLA PETER D) 5 March 1985 (1985-03-05)

D3: EP A 0 056 267 [SCHMITTMANN HANS BERND; WIERSMA CHARLES M (US); WIERSMA JACK G (US)], 21 July 1982 (1982-07-21)

D4: US A 4 246 169 (NORRIS ROBERT D ET AL) 20 January 1981 (1981-01-20)

D5: US A 3 917 546 (VOGL OTTO F) 4 November 1975 (1975-11-04)

2.1 The invention shows an advantageous alternative, in terms of thickening additives, to the teaching in D1. The addition of a given amount of pyrogenic silica improves the rheological properties of intumescent compositions known from D1. This is neither disclosed nor suggested in said prior art document.

2.2 Other documents cited in the international search report do not concern intumescent compositions for

glazings, which would be capable of resisting temperatures of about 500° C and above.

D3 discloses a mixture of (poly)phosphate ammonium and borax, which can contain pyrogenic silica as a dispersion aid (p. 10, lines 12-17). This mixture is used to delay the ignition of a polyetherane-type organic polymer.

D4 teaches the use of a phosphoric acid ester as a fireproofing additive for a plastic material.
The polymer disclosed in D5 is resistant to fire and high temperatures (Column 7, lines 10-17).
The polymer can be used as is, or with added filler or reinforcing agents, including pyrogenic silica (Column 6, lines 47-56).

D2 is not linked to the technical field of the application. Said document concerns pyrotechnical compositions which include silica.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

3.1 The list of solvents for adjusting the refractive index, which appears in Claim 9, includes ethylene glycol. This compound is not included in the list mentioned in the paragraph on pages 6 and 7.

3.2 Under Claim 12, the Al/Mg ratio is between 0,1 and 1. Page 7, lines 20 to 23, mention a ratio between 0.05 and 0.4 (PCT Article 6).

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 mars 2001 (22.03.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/19608 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: B32B 17/10,
C09K 21/04

(BE). GHODSI, Mehdi [BE/BE]; Avenue des Noisetiers
66, B-1170 Bruxelles (BE).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/EP00/08948

(74) Mandataires: LE VAGUERSE, Sylvain etc.; Glaverbel,
Département de la Propriété Intellectuelle, Centre R. & D.,
Rue de l'Aurore, 2, B-6040 Jumet (BE).

(22) Date de dépôt international:
11 septembre 2000 (11.09.2000)

(81) États désignés (*national*): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
9900619 16 septembre 1999 (16.09.1999) BE

(84) États désignés (*régional*): brevet eurasien (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*):
GLAVERBEL [BE/BE]; Chaussée de la Hulpe, 166,
B-1170 Brussels (BE).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): GOELFF,
Pierre [BE/BE]; Rue Grand Douze Bois 31, B-6120
Nalennes (BE). MERTENS, Guy [BE/BE]; Rue Val Vert
17, B-5020 Vedrin (BE). DALLENOGARE, Xavier
[BE/BE]; Rue du Champbinette 2, B-1380 Sauvagemont

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abrégiactions" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: TRANSPARENT FIRE BREAK GLAZING

(54) Titre: VITRAGE COUPE-FEU TRANSPARENT

(57) Abstract: The invention concerns transparent fire break glass panels. The inventive glazing comprises at least two glass sheets and an intumescent phosphate-based material layer, layer which is located between said two glass sheets. The intumescent material comprises pyrogenous silica or a mixture of pyrogenous silica and alumina which enables said material to be exempt from creep deformation at temperatures preceding the expansion of the intumescent material in fire resistance tests. The inventive glass panels have improved heat resistance, and are more easily manufactured than similar glass panels in prior art.

(57) Abrégé: L'invention est relative aux vitrages coupe-feu transparents. Le vitrage selon l'invention comprend au moins deux feuilles de verre et une couche de matériau intumescent à base de phosphates, couche située entre ces deux feuilles de verre. Le matériau intumescent comprend de la silice pyrogénée ou un mélange de silice pyrogénée et d'alumine qui confère à ce matériau notamment une absence de fluage aux températures qui précèdent l'expansion du matériau intumescent dans les épreuves d'essai au feu. Les vitrages selon l'invention présentent à la fois une résistance thermique améliorée, et se prêtent à une fabrication plus aisée que celle des vitrages analogues antérieurs.

WO 01/19608 A1

Vitrage coupe-feu transparent

L'invention est relative aux vitrages coupe-feu comportant un matériau intumescent aux propriétés améliorées.

Les vitrages coupe-feu de ce type peuvent conduire à l'utilisation de différents matériaux. Le choix des matériaux intumescents conditionne de façon significative non seulement les caractéristiques thermiques des vitrages, mais aussi les techniques de production de ces vitrages qui sont un des éléments importants notamment de leur prix de revient.

Les produits demandés par les utilisateurs doivent présenter des propriétés toujours plus performantes. En particulier les vitrages doivent avoir une tenue au feu de plus en plus longue dans des conditions de température toujours plus sévères. Pour satisfaire ces nouvelles demandes, les producteurs de tels vitrages ont proposé notamment l'utilisation de nouveaux matériaux intumescents résistant mieux à des températures très élevées. Dans l'évaluation de la résistance de ces matériaux, un élément significatif est la température à laquelle, dans les cycles d'essai au feu, postérieurement à la formation de la mousse, le matériau intumescent fond ou s'effondre. A cette transformation du matériau correspond la perte de ses propriétés isolantes. Si les matériaux intumescents les plus usuels, à base de silicates alcalins hydratés, se transforment à une température de l'ordre de 400 à 500°C, d'autres matériaux permettent d'atteindre et dépasser 700°C.

Parmi les matériaux conduisant à des mousses résistant aux températures les plus élevées, les compositions contenant des phosphates sont celles qui semblent le mieux répondre à ces nouvelles demandes. Des matériaux de ce type ont fait l'objet de publications de brevets, notamment WO 99/19422 au nom de la demanderesse.

En dehors de leur résistance thermique accrue, les matériaux intumescents de ce type se distinguent des compositions à base de silicates mis en œuvre le plus habituellement, par leurs propriétés rhéologiques et leurs conditions de mise en œuvre qui découlent de celles-ci. En particulier ces compositions à base de phosphates gélifient dans des conditions très spécifiques, et n'offrent pas toujours la stabilité requise dans les épreuves de choc thermique. La difficulté principale est la tendance des matériaux

intumescent à base de phosphates de fluier sous l'effet de la chaleur à des températures inférieures à celles de formation de la mousse.

On comprend que l'efficacité des vitrages coupe-feu exige que chacun de leurs constituants joue convenablement son rôle. Le matériau
5 intumescent intervient de diverses façons. Il absorbe une partie de la chaleur reçue par le vitrage en vaporisant l'eau d'hydratation qu'il renferme. Il forme aussi un écran à la conduction et au rayonnement thermiques par la mousse opaque qu'il forme à l'évaporation de cette même eau. Enfin, le matériau maintient les feuilles de verre en position même après que celles-ci aient été
10 brisées par le choc thermique. Si le matériau s'élimine par fluage avant de donner lieu à la formation de mousse, il ne peut jouer aucun de ces rôles essentiels au bon fonctionnement des vitrages coupe-feu.

Pour accroître la tenue au feu des vitrages, un moyen couramment mis en œuvre consiste à multiplier les feuilles de verre et les
15 couches intercalaires intumescentes. Le principe est d'opposer successivement des éléments qui retardent d'autant la destruction finale du vitrage. Dans le cas d'un assemblage comprenant plusieurs couches de matériau intumescent à base de phosphates, la difficulté peut venir de l'insuffisance de résistance au fluage aux températures précédant l'expansion. En effet, si à l'épreuve du feu
20 le choc thermique permet d'expanser convenablement la première couche intumescente, les couches suivantes, "protégées" par cette première barrière thermique, montent plus lentement en température. Si le matériau intumescent ne résiste pas suffisamment au fluage à chaud, les couches ultérieures ne sont pas en mesure d'intervenir de façon satisfaisante.

25 Les inventeurs se sont donc efforcés de trouver des matériaux intumescent améliorés qui présentent une température de transformation de la mousse très élevée, et qui, simultanément, résistent au fluage aux températures intermédiaires qui précèdent la formation de la mousse.

Les inventeurs ont montré que des matériaux intumescent
30 destinés à entrer dans la composition de vitrages coupe-feu, à base de phosphates et comprenant des additifs appropriés pouvaient répondre à cet objectif. Les matériaux selon l'invention contiennent comme additif une poudre très fine de silice pyrogénée ou d'un mélange de silice pyrogénée et d'alumine.

35 Les inventeurs ont en particulier montré l'intérêt de l'incorporation de ces silices pyrogénées éventuellement mélangées à de l'alumine pour modifier les propriétés des matériaux intumescent formés

d'hydrogénophosphates de magnésium, de calcium ou d'aluminium, hydratés tels que décrits dans la publication précitée.

Des poudres de silice pyrogénée, ou de mélange de silice pyrogénée et d'alumine, sont commercialisées, en particulier, comme fluidifiants de poudres, comme charge dans des matériaux plastiques ou pour servir d'épaississants dans des produits variés tels que les peintures, les produits cosmétiques etc.

L'utilisation d'agents épaississants dans des matériaux intumescents pour en modifier les propriétés rhéologiques, a déjà été proposée. Pour conserver le caractère transparent des vitrages il semblait alors nécessaire de choisir des produits qui, non seulement soient compatibles avec les autres constituants du matériau, mais encore soient solubles dans ce matériau.

Le choix de produits adéquats est d'autant plus délicat que les matériaux à base de phosphates sont très agressifs. Les phosphates alcalins conduisent à des compositions à pH très acides, incompatibles avec les agents épaississants les plus usuels. Les agents épaississants proposés antérieurement pour ces couches intumescents étaient par exemple les hydroxyéthylcelluloses, les alcools polyvinyliques, les gommes naturelles etc. Ils se sont par ailleurs avérés mal appropriés aux conditions d'utilisation effectives des produits considérés. En particulier ils ne favorisent pas la formation de la mousse qui détermine les propriétés essentielles des vitrages dans le rôle de coupe-feu.

Les inventeurs ont montré que l'incorporation de silice pyrogénée ou d'un mélange de silice pyrogénée et d'alumine, permettait de modifier les propriétés rhéologiques des matériaux intumescents des vitrages coupe-feu présentant des températures élevées d'effondrement thermique, par l'utilisation de produits épaississants non solubles, résistant bien aux conditions de pH, et dont la mise en œuvre adéquate conduit à des couches intumescents répondant aussi aux exigences optiques : transparence, absence de bulles, de cristaux, et de façon générale de tout défaut préjudiciable aux qualités du vitrage final.

Les silices pyrogénées sont constituées de particules de dimensions très petites. Leur granulométrie moyenne, selon la variété, se situe entre 7 et 40 nanomètres. La présence de groupements hydroxyles à leur surface leur confère un caractère hydrophile marqué. Les particules de silice pyrogénée ne sont pas altérées en milieu fortement acide. L'introduction de

cet additif dans les compositions selon l'invention conduit à la dispersion des particules dans le matériau intumescent, sans dissolution dans celui-ci.

La quantité de silice pyrogénée introduite est avantageusement comprise entre 1 et 10% en poids de la composition, et de préférence entre 2 et 6%.

Pour diverses raisons, il est préférable d'introduire la quantité efficace la plus faible possible. La présence des particules en suspension entraîne une certaine diffusion de la lumière. Il est donc souhaitable de limiter la quantité de silice. Par ailleurs, pour obtenir l'effet de gel résistant au fluage, une quantité minimum de silice est bien évidemment nécessaire. Les proportions les plus adéquates doivent être déterminées au cas par cas, en tenant compte des multiples facteurs intervenant, et notamment de la quantité d'eau de la composition produite.

Pour les applications concernées, la teneur en eau du matériau intumescent est fixée pour répondre à diverses exigences parfois contradictoires.

En premier lieu, la teneur en eau doit assurer convenablement la formation de la mousse lorsque le vitrage est exposé au feu. Pour cela il faut à l'évidence une certaine quantité d'eau qui en s'évaporant va permettre l'expansion du matériau. Pour que la mousse offre une bonne résistance à la convection et au rayonnement, il est nécessaire qu'elle soit formée d'une grande quantité de pores distribués de façon homogène. L'expérience montre que pour avoir une bonne expansion, la quantité d'eau doit être choisie de façon précise. Il semble que pour une quantité d'eau trop importante, les bulles qui apparaissent initialement en grand nombre lors de l'expansion, grossissent trop, et donnent lieu à une coalescence désordonnée. Le résultat est une mousse dont les pores sont de dimension très irrégulière, et qui offre une résistance thermique moindre.

En second lieu, la teneur en eau influe de manière importante sur la stabilité des propriétés optiques et mécaniques de la couche intumescence. Plus la teneur est faible, plus le risque de formation de cristaux est grand. Une très faible teneur en eau peut aussi conduire à des défauts de vieillissement dans la couche. Il peut apparaître des crevasses, des fissures, au cours du temps. A l'opposé, une forte quantité d'eau évite la formation de cristaux, mais, comme nous le verrons plus loin, favorise l'augmentation de la lumière diffusée par les particules de silice.

La teneur en eau intervient aussi dans les conditions dans lesquelles s'effectue la préparation de la couche intumescence. Là encore il

faut satisfaire à des conditions contradictoires. La préparation du matériau et sa mise en forme sont facilitées par une forte teneur en eau, qui se traduit aussi par une faible viscosité. En particulier, le matériau étant fluide, le vitrage peut être produit en coulant le matériau directement entre les feuilles de verre, ce qui permet de faire l'économie de la formation d'une feuille de matériau intumescent, et de l'assemblage ultérieur de celle-ci avec les feuilles de verre. Mais si la fluidité initiale présente les avantages que l'on vient d'indiquer, in fine, le matériau doit se figer en un gel qui est d'autant plus difficile à atteindre que la teneur en eau de départ est plus élevée. Si la teneur en eau du matériau est trop élevée par exemple en raison des conditions que commande sa préparation, on s'expose à la nécessité de procéder à une étape de séchage, plus ou moins longue et délicate, pour parvenir aux degrés d'hydratation et de fermeté du gel souhaités. Dans toute la mesure du possible on s'efforce de préparer une composition de matériau intumescent qui ne nécessite pas de séchage ou dont l'étape de séchage soit aussi limitée que possible. Nous verrons dans les exemples de manière plus précise comment orienter les choix permettant de satisfaire ces différentes exigences.

De façon générale la quantité d'eau incluse dans le matériau intumescent du vitrage n'est pas inférieure à 18%, et pas supérieure à 40% pour satisfaire aux conditions d'expansion conduisant à la formation d'une mousse bien homogène. Pour que la couche intumescence ne présente pratiquement pas de diffusion de la lumière (de préférence moins de 1%), sans avoir recours aux moyens éventuels permettant de corriger ce qui apparaît comme un défaut et dont il est question plus loin, la teneur en eau est avantageusement au plus égale à environ 35%, et de préférence 30%. Enfin, pour conduire la composition dans un état de fluidité qui permette de la couler commodément entre des feuilles de verre, la teneur en eau est avantageusement d'au moins 30%. Il est par conséquent difficile de satisfaire à l'ensemble des conditions simultanément sans avoir recours à d'autres moyens objet également de l'invention.

L'introduction de silice pyrogénée selon l'invention, comme indiqué précédemment, s'accompagne d'une dispersion des particules qui conduit à une certaine diffusion de la lumière. Même si cette diffusion reste limitée, il est préférable pour améliorer la qualité optique des vitrages, de la réduire encore, voire de la supprimer complètement. Dans tous les cas, pour donner satisfaction, les vitrages transparents selon l'invention ne doivent pas présenter une diffusion totale supérieure à 3%, et de préférence cette diffusion doit être au plus égale à 1%.

Nous avons indiqué qu'une faible teneur en eau était préférable pour limiter la diffusion. Les inventeurs ont encore montré qu'il était possible de faire disparaître la diffusion par un ajustement de la teneur en eau. La raison en est la suivante. Les particules de silice introduites ont un indice de réfraction légèrement inférieur à 1,5. Les compositions de base de la solution destinée à former la couche intumescence, aux teneurs en eau correspondant aux modes de préparation décrits notamment dans la demande WO en référence, présentent normalement des indices de réfraction différents de ceux des particules. Ces compositions présentent normalement un indice plus petit de l'ordre de 1,4. La différence entre les indices est la cause de la diffusion. Les inventeurs ont montré qu'il était possible de modifier l'indice de ces compositions, jusqu'à atteindre celui des particules, en changeant la teneur en eau. Une réduction de la teneur en eau, comme indiqué dans les exemples, permet un accroissement de l'indice, le cas échéant allant jusqu'à égaler celui des particules.

Toujours selon l'invention, il est possible, sans changer la teneur en eau, de réduire la diffusion par l'introduction dans la composition d'additifs permettant de modifier l'indice de réfraction de la composition. Le choix de ces additifs et de leur teneur dans la composition, vise, comme précédemment, à conduire la solution à un indice qui soit aussi voisin que possible de celui de la silice des particules.

De façon générale des additifs permettant de corriger l'indice de réfraction sont des produits miscibles à la solution de base et dont l'indice propre est différent de celui de la solution. Bien entendu les additifs ne doivent pas influencer de façon négative sur les propriétés de la couche intumescence.

Pour les compositions à base de phosphates très acides les additifs correcteurs de l'indice doivent être stables dans ce milieu. Ils doivent avoir un indice supérieur à celui de la composition de base, et de préférence même supérieur à celui de la silice pyrogénée. Des candidats sont par exemple les composés suivants : l'acétyl-4-morpholine (n 1,483), le sulfonale (n 1,484), l'alcool furfurylique (n 1,4845), l'(amino-2-éthylamino)-2-éthanol (n 1,4861), l'éthyl pyridinecarboxylate-3 (n 1,504), le (pipérazinyl-1-)-2-éthanol (n 1,5052), l'acide phényl-3-propionique (n 1,5106), l'acide phényl-2-butyrique (n 1,515), la N-méthylbenzylamine (n 1,5235), le phényl-1-éthanol (n 1,5265), le (pyridyl-2)-2-éthanol (n 1,5368), l'alcool benzylique (n 1,5396), l'allyl-2-phénol (n 1,544), le chloro-2-phénol (n 1,5579), l'anilino-2-éthanol (n 1,5593), le chloro-2-phénol (n 1,5793). Des additifs préférés sont la glycérine

et le diméthylsulfoxyde (DMSO). Ces composés peuvent représenter jusqu'à 15% en poids de l'ensemble du matériau de la couche intumescence, mais de préférence moins de 10%.

Les matériaux de base constituant la couche intumescence sont des phosphates de magnésium, de calcium ou d'aluminium, avec un rapport P/Mg (ou Ca ou Al) supérieur à 2. Pour les valeurs de ce rapport inférieures à la limite indiquée, le matériau n'est plus suffisamment transparent. Il prend une apparence laiteuse qui n'est pas ordinairement souhaitée pour les vitrages, et qui est due à la précipitation de phosphates insolubles lorsque le milieu n'est pas suffisamment acide.

Dans le produit final la couche intumescence doit conserver ses propriétés notamment de transparence, aussi longtemps que le vitrage n'est pas soumis à l'épreuve du feu. Il est aussi nécessaire que, dans les conditions ambiantes usuelles, le gel intumescent ne développe pas de cristallisation gênante ou ne laisse apparaître des bulles, ou fissures, en quantité susceptible de modifier son apparence de façon rédhibitoire. Fonction notamment de la teneur en eau du gel, il peut être avantageux d'ajouter à la composition un sel ou de l'hydroxyde d'aluminium. La présence de ces composés, en particulier des sels $AlCl_3$ ou $AlNO_3$, prévient ou retarde considérablement la formation de cristaux dans la couche intumescence incorporée dans le vitrage. Les proportions préférées de ce composé additionnel d'aluminium sont avantageusement telles que le rapport atomique Al/Mg soit compris entre 0,05 et 0,4.

La préparation de la couche intumescence entrant dans la constitution des vitrages selon l'invention est présentée de manière détaillée dans la suite de la description concernant des exemples de réalisation.

Les solutions d'essai sont formées de dihydrogénophosphate de magnésium hydraté. La solution est additionnée selon le cas d'un constituant d'aluminium. Pour former la solution de base on utilise une solution aqueuse d'acide phosphorique à 85%. On ajoute de l'hydroxycarbonate de magnésium tétrahydraté ($4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$).

Le rapport molaire P/Mg est toujours supérieur à 2. Pour des valeurs inférieures, la solution donne lieu à la formation de $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, peu soluble, qui précipite. Une composition de base typique est constituée avec un rapport P/Mg de 2,24. Partant des composés indiqués la solution préparée renferme 57% d'eau. Son pH est d'environ 1,6 à 1,7.

La dissolution de l'hydroxycarbonate de magnésium est faite sous agitation intense. La dissolution est lente. Elle est favorisée, de façon

limitée, par un accroissement de température. Une fois la dissolution achevée, la solution est filtrée pour éliminer les particules non dissoutes ou les cristaux restant qui constitueraient autant de défauts dans la couche finale.

Pour conduire aux diverses concentrations en eau faisant l'objet de ces essais, la composition de base, préalablement formée en gel, est séchée en étuve ventilée. Le séchage, comme il est connu, peut aussi être réalisé dans une enceinte de chauffage par micro-ondes. Dans la pratique de ces essais, pour les compositions selon l'invention renfermant de la silice, la formation du gel précède le séchage qui modifie la concentration en eau. Cette façon de procéder évite la formation d'irrégularité dans la structure du gel final, irrégularités telles que des plis, des grains ou des fissures, défauts que l'on observe lorsque dans la suite des opérations le séchage précède la gélification.

Les difficultés de réalisation des opérations de séchage sont bien connues. Il s'agit d'évacuer une partie de l'eau de la couche intumescence en formation, en conservant au produit une parfaite homogénéité. Il faut en particulier au cours de ce traitement, prévenir la formation de bulles ou de cristaux, et pour cela un séchage progressif en étuve ventilée est préféré. Le séchage à partir d'un gel est nécessairement lent, notamment pour éviter la formation d'une " peau " à la surface au contact avec l'atmosphère de l'étuve de séchage. Cette opération de séchage, très contraignante, est aussi réduite que possible, voire supprimée dans la production industrielle des produits selon l'invention. Mais pour répondre à la nécessité de déterminer le comportement des produits étudiés dans des conditions variées, ce type de séchage a été utilisé pour les besoins de ces essais.

Sans addition de silice pyrogénée le séchage nécessaire pour constituer une couche intumescence adéquate, peut être important. Sans silice, pour avoir une couche qui forme une mousse adéquate, l'expérience montre qu'il faut une teneur en eau qui se situe entre 20 et 30% en poids de la couche. La difficulté pour ces valeurs, en dehors de la longueur du traitement, est de parvenir à une couche intumescence bien homogène et qui garde la qualité optique souhaitée. L'addition de silice pyrogénée permet de travailler avec des produits renfermant des teneurs en eau sensiblement plus élevées, et donc de s'affranchir, au moins en partie de ces difficultés.

L'addition de silice est effectuée sur la solution de phosphates préparée et filtrée comme indiqué ci-dessus. L'incorporation de la poudre de silice dans la solution nécessite une agitation vigoureuse, la tendance des particules étant de former des amas plus ou moins volumineux. La dispersion

parfaitement homogène des particules est d'autant plus difficile que la solution est moins riche en eau, et donc plus visqueuse. Un excès de silice par rapport à la quantité utile est donc non seulement superflu, mais encore peut compliquer l'obtention d'une composition homogène.

5 Pour les essais, la silice utilisée est celle commercialisée par la société Degussa sous le nom "Aerosil 200". Il s'agit d'une poudre dont les particules ont une granulométrie moyenne de 12 nanomètres.

La quantité de poudre introduite dans la solution pour parvenir à un gel dépend de la teneur en eau. La nature de la poudre, et la façon dont elle intervient dans la modification de la solution font que, passée une
10 certaine quantité relativement peu élevée, l'addition de silice n'ajoute rien aux caractéristiques rhéologiques de la composition. Pour les essais, la silice ajoutée représente 3, 4 ou 5% en poids du matériau intumescent.

La quantité de silice nécessaire, pour conduire à un gel
15 convenable, croît en première approximation avec la teneur en eau du matériau intumescent. Ainsi il est possible d'obtenir un gel en 24 heures à partir d'une solution à 57% d'eau, en ajoutant 5% en poids de silice. Pour des proportions moindres de silice, par exemple 4%, avec la même solution de départ, on n'obtient pas de gel même après 7 jours de repos. Pour une
20 solution à 37,5% d'eau, un ajout de 4% de silice suffit pour former un gel en moins de 24 heures.

Les indications précédentes font état de ce que la formation du gel n'est pas instantanée, ce qui tient à la nature des constituants, et à leur façon de réagir les uns avec les autres. Les liaisons s'organisent lentement au
25 sein de la composition jusqu'à atteindre l'équilibre de structure correspondant au gel.

Les compositions préparées sont introduites dans des cellules d'essai reproduisant les conditions des vitrages. Les cellules sont constituées de deux feuilles de verre de 200x200mm, entre lesquelles se situe la couche
30 intumescence.

Les gels constituant les couches intumescences renfermant différentes proportions d'eau sont d'abord essayées pour leur tenue au fluage aux températures de 50 et 80°C. Les cellules étant mises en position verticale on observe le comportement de la couche intumescence de 2mm d'épaisseur
35 aux températures indiquées. Les essais ont été effectués avec des compositions renfermant 35, 38,5 et 42% d'eau, et 4 et 5% de silice. Aucun fluage n'est observé après 24 heures aux températures indiquées. Par comparaison un gel de même composition, mais sans silice, ne peut être

maintenu dans ces conditions dans la cellule. Le fluage de la couche intumescence sans silice apparaît même pour un matériau dont la teneur en eau est inférieure à celle des produits selon l'invention faisant l'objet de cet essai.

5 Les matériaux selon l'invention soumis au cycle de l'épreuve au feu ne s'altèrent donc pas au début du cycle. Ils restent en position et peuvent s'expanser convenablement pour former une mousse isolante. La poursuite du cycle a montré que la mousse formée par expansion résiste jusqu'à des températures supérieures à 700°C. L'effondrement de la mousse se situe
10 entre 700 et 900°C. La fusion du matériau se produit aux environs de 1100°C.

L'addition de silice pyrogénée, autrement dit de particules solides dans la solution de phosphates à 57% d'eau préparée comme il a été indiqué plus haut, entraîne une certaine diffusion de la lumière formant un halo bleuté. Si l'on réduit la teneur en eau, l'indice de réfraction de la
15 composition du matériau intumescent croît. Pour éliminer ce halo il convient de porter la teneur en eau à un niveau tel que l'indice de réfraction rejoigne celui des particules de silice. Pour l'Aerosil 200, l'indice de réfraction est de 1,46. Les mesures d'indice en fonction de la teneur en eau montrent que la composition atteint cet indice pour une teneur en eau de l'ordre de 30%.
20 Pour cette valeur la composition du matériau est d'indice de réfraction homogène. Il n'y a plus diffusion de la lumière.

Il va de soi que la teneur en eau permettant d'ajuster les indices de la solution et de la silice, est fonction de la composition précise de la solution. Même si les variations d'indice sont relativement peu importantes en
25 fonction de la composition, elles conduisent à des teneurs en eau bien différentes pour "l'égalisation des indices". L'addition de chlorure d'aluminium par exemple, élève l'indice de la composition et permet d'atteindre l'indice de la silice avec une teneur en eau plus élevée toutes choses égales par ailleurs. A l'inverse un accroissement du rapport P/Mg tend
30 à réduire l'indice de la solution. A titre indicatif pour un rapport P/Mg égal à 3, (le rapport de la solution de référence étant 2,24), l'indice pour 30% d'eau est d'environ 1,44. Pour atteindre l'indice de la silice il faudrait pouvoir préparer une composition comportant moins de 20% d'eau. Tant du point de vue de la possibilité de préparer cette composition par séchage, que des
35 qualités de formation de mousse isolante de la couche résultante, cette solution n'est pas préférée.

Dans cette dernière situation il est possible d'ajuster l'indice de la composition au moyen d'additifs comme la glycérine, ou le DMSO, de telle

sorte que l'on retrouve un indice proche de celui de la silice. Maintenus dans des proportions qui ne sont pas supérieures à 10%, ces composés, et en particulier la glycérine, ne modifient pas de façon sensible les qualités du matériau intumescent. Il est souhaitable de limiter la teneur à la valeur indiquée. Pour des teneurs supérieures, la carbonisation de ces composés organiques lors d'une épreuve au feu pourrait accroître la conduction thermique de la mousse formée et diminuer en conséquence la résistance du vitrage.

A titre indicatif, une solution de phosphates (P/Mg 2,24 et Al/Mg 0,3) contenant 4% de silice et 37% d'eau, voit son indice de réfraction passer de 1,44 à près de 1,45 par addition de 10% de glycérine. La même composition à 40% d'eau passe de 1,435 à 1,443 par addition de 10% de DMSO.

L'accroissement d'indice se traduit de manière directe sur la qualité optique de la couche intumescence. Même si les indices de la silice et de la solution ne sont pas identiques, le rapprochement permet de réduire sensiblement la diffusion mesurée. Pour les exemples de compositions indiquées ci-dessus, la couche sans glycérine présente une diffusion de 1,18%. La même couche contenant la glycérine ne présente qu'une diffusion de 0,87%. En combinant les actions de la teneur en eau et des additifs il est donc possible de corriger l'effet de diffusion induit par la présence de la silice jusqu'à retrouver des valeurs acceptables.

Les compositions préparées selon les indications précédentes ont aussi fait l'objet d'analyses de vieillissement. Les matériaux doivent conserver les propriétés notamment de transparence et d'absence de défauts optiques sur de très longues périodes d'utilisation. Le point le plus sensible à ce sujet est le risque de formation de cristaux dans le matériau transparent.

Les inventeurs ont pu vérifier que la présence de chlorure ou de nitrate d'aluminium dans la composition permet de prévenir ou de réduire considérablement la formation de cristaux. L'addition du composé d'aluminium est effectuée de préférence avant l'introduction de la silice, et après la filtration de la solution de phosphates.

Les produits préparés pour ces essais contiennent une quantité d'ion aluminium telle que le rapport atomique Al/Mg soit respectivement de 0,1, 0,2 et 0,3. Les couches ont une composition comportant 43% d'eau et 5% de silice. Le rapport P/Mg est toujours de 2,24. Les échantillons d'essai sont observés 24 heures et 7 jours après préparation. Le produit à faible teneur en aluminium (Al/Mg 0,1) présente dès le premier jour un nombre

important de cristaux. Après une semaine le même produit est colonisé par les cristaux. Le second échantillon (Al/Mg 0,2) ne montre qu'un faible nombre de cristaux à un jour, et un nombre plus important après une semaine. Enfin le dernier échantillon (Al/Mg 0,3) ne contient aucun défaut après 24 heures et un nombre tout à fait acceptable de cristaux décelables après un long vieillissement. La présence du composé d'aluminium permet donc bien de maîtriser l'apparition de défauts de cristallisation indésirables.

Les compositions des matériaux intumescents selon l'invention présentent encore l'avantage le cas échéant, comme cela a été indiqué précédemment, de faciliter la production des vitrages en permettant l'introduction directe de la composition entre les feuilles de verre du vitrage. En choisissant convenablement les constituants de cette composition et leurs proportions, il est possible de préparer une solution présentant les caractéristiques rhéologiques qui, d'une part, permettent l'introduction de la composition sous forme suffisamment fluide pour qu'elle s'écoule librement et occupe l'espace entre les feuilles de verre, et, d'autre part, conduisent en quelques heures à un gel bien stable et présentant toutes les caractéristiques thermiques et optiques requises.

Pour les compositions indiquées précédemment (P/Mg 2,24) la teneur en eau la plus faible qui permet de couler entre les feuilles est d'environ 35%. Les compositions ayant au moins cette teneur en eau et qui peuvent être gélifiées par adjonction de silice peuvent conduire à la formation de vitrages sans autre traitement de séchage. Les produits selon l'invention d'une part présentent l'intérêt d'une meilleure résistance thermique, et, d'autre part, pour certains d'entre eux au moins, ils peuvent être produits dans des conditions plus faciles à mettre en œuvre.

Les vitrages selon l'invention peuvent être réalisés avec tous les types de feuilles de verre utilisées pour ces applications. Il peut s'agir de feuilles de verre sodocalciques les plus usuelles. Il peut aussi s'agir de feuille de borosilicates ou même vitrocéramiques, dont les qualités de faible dilatation thermique constituent un avantage souvent recherché. Le verre est le plus fréquemment blanc, mais il peut aussi être coloré dans la masse. Les performances thermiques des verres peuvent encore être améliorées par l'utilisation de couches minces présentant en particulier des propriétés réfléchissantes. Dans un même vitrage, des couches de gel silicaté peuvent alterner avec des couches de gel phosphaté.

La mise en œuvre des vitrages selon l'invention permet tous les types de montages usuels. Ils peuvent être utilisés en vitrage simples ou

multiples, dans des ensembles mobiles (portes, fenêtres) ou de manière fixe (éléments de parois, façades...), et de façon générale dans toutes les applications traditionnelles des vitrages coupe-feu.

REVENDICATIONS

1. Vitrage coupe-feu transparent comprenant au moins deux feuilles de verre et une couche de matériau intumescent contenant un composé à base de phosphates, couche située entre ces deux feuilles de verre, dans lequel le matériau intumescent comprend de la silice pyrogénée ou un
5 mélange de silice pyrogénée et d'alumine.
2. Vitrage selon la revendication 1 dans lequel le matériau intumescent est à base d'hydrogénophosphates de magnésium, de calcium ou d'aluminium,
3. Vitrage selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans
10 lequel la silice pyrogénée est constituée de particules dont la granulométrie moyenne est comprise entre 7 et 40 nanomètres.
4. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la quantité de silice pyrogénée dans la couche intumescente est comprise entre 1 et 10% en poids de la composition constituant cette couche.
5. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans
15 lequel la quantité de silice pyrogénée dans la couche intumescente est comprise entre 2 et 6% en poids de la composition constituant cette couche.
6. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition de la couche intumescente comprend de 18 à 40% en
20 poids d'eau.
7. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition de la couche intumescente comprend de 30 à 35% en poids d'eau.
8. Vitrage selon la revendication 4, 5 ou 6 dans lequel la teneur
25 en eau est ajustée de manière à porter l'indice de réfraction de la composition à une valeur voisine de celle de la silice pyrogénée qu'elle contient.
9. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'indice de la couche intumescente est rapproché de celui de la silice pyrogénée par addition de glycérine, de diméthylsulfoxyde ou d'éthylène glycol, dans une proportion qui n'excède pas 15% en poids de la composition
30 de la couche intumescente.
10. Vitrage selon l'une des revendications 2 à 9 dans lequel la composition de la couche intumescente présente un rapport atomique P/Mg (ou Ca, ou Al) supérieur à 2.

11. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition de la couche intumescence comprend en outre un sel ou de l'hydroxyde d'aluminium.

5 12. Vitrage selon la revendication 11 dans lequel l'aluminium est présent en quantité telle que le rapport atomique Al/Mg soit compris entre 0,1 et 1.

10 13. Vitrage selon l'une des revendications précédentes dans lequel la composition de la couche intumescence comprend une teneur en silice pyrogénée et une teneur en eau telles que, lors de la préparation de la composition, celle-ci présente une fluidité permettant de l'introduire entre les feuilles du vitrage, la composition formant un gel après environ 24 heures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/08948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B17/10 C09K21/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B32B C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99 19422 A (GLAVERBEL ; GOELFF PIERRE (BE); ALAOUI NAIMA (BE); MICHEL BRUNO (BE) 22 April 1999 (1999-04-22) cited in the application the whole document ---	1
A	US 4 503 004 A (MIRABELLA PETER D) 5 March 1985 (1985-03-05) ---	
A	EP 0 056 267 A (SCHMITTMANN HANS BERND ; WIERSMA CHARLES M (US); WIERSMA JACK G (US) 21 July 1982 (1982-07-21) ---	
A	US 4 246 169 A (NORRIS ROBERT D ET AL) 20 January 1981 (1981-01-20) ---	
A	US 3 917 546 A (VOGL OTTO F) 4 November 1975 (1975-11-04) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2000

Date of mailing of the international search report

30/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Belleghem, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08948

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9919422	A	22-04-1999	AU 9424998 A EP 1027405 A	03-05-1999 16-08-2000
US 4503004	A	05-03-1985	NONE	
EP 0056267	A	21-07-1982	DE 3100626 A AT 23550 T AU 8001482 A BR 8105946 A CA 1201841 A DD 202173 A WO 8202395 A JP 58500027 T US 4438028 A	26-08-1982 15-11-1986 02-08-1982 08-09-1982 11-03-1986 31-08-1983 22-07-1982 06-01-1983 20-03-1984
US 4246169	A	20-01-1981	CA 1117966 A DE 2965488 D EP 0005053 A ES 479736 A ES 482847 A JP 55000770 A JP 56103217 A	09-02-1982 07-07-1983 31-10-1979 16-01-1980 01-04-1980 07-01-1980 18-08-1981
US 3917546	A	04-11-1975	US 3932318 A US 3775371 A	13-01-1976 27-11-1973

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No

PCT/EP 00/08948

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B32B17/10 C09K21/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B32B C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 99 19422 A (GLAVERBEL ;GOELFF PIERRE (BE); ALAUI NAIMA (BE); MICHEL BRUNO (BE) 22 avril 1999 (1999-04-22) cité dans la demande le document en entier ---	1
A	US 4 503 004 A (MIRABELLA PETER D) 5 mars 1985 (1985-03-05) ---	
A	EP 0 056 267 A (SCHMITTMANN HANS BERND ;WIERSMA CHARLES M (US); WIERSMA JACK G (US) 21 juillet 1982 (1982-07-21) ---	
A	US 4 246 169 A (NORRIS ROBERT D ET AL) 20 janvier 1981 (1981-01-20) ---	
A	US 3 917 546 A (VOGL OTTO F) 4 novembre 1975 (1975-11-04) -----	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Belleghem, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 00/08948

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9919422 A	22-04-1999	AU 9424998 A EP 1027405 A	03-05-1999 16-08-2000
US 4503004 A	05-03-1985	AUCUN	
EP 0056267 A	21-07-1982	DE 3100626 A AT 23550 T AU 8001482 A BR 8105946 A CA 1201841 A DD 202173 A WO 8202395 A JP 58500027 T US 4438028 A	26-08-1982 15-11-1986 02-08-1982 08-09-1982 11-03-1986 31-08-1983 22-07-1982 06-01-1983 20-03-1984
US 4246169 A	20-01-1981	CA 1117966 A DE 2965488 D EP 0005053 A ES 479736 A ES 482847 A JP 55000770 A JP 56103217 A	09-02-1982 07-07-1983 31-10-1979 16-01-1980 01-04-1980 07-01-1980 18-08-1981
US 3917546 A	04-11-1975	US 3932318 A US 3775371 A	13-01-1976 27-11-1973